



化妆品



与洗涤用品

龚盛昭 李忠军 主编

生产技术



华南理工大学出版社

化妆品与洗涤用品 生产技术

龚盛昭 李忠军 主编

华南理工大学出版社

·广州·

图书在版编目 (CIP) 数据

化妆品与洗涤用品生产技术/龚盛昭, 李忠军主编. —广州: 华南理工大学出版社, 2002.8

ISBN 7-5623-1863-8

I. 化… II. ①龚… ②李… III. ①化妆品-生产工艺 ②合成洗涤剂-生产工艺 IV. ①TQ658 ②TQ649.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 050884 号

总发行: 华南理工大学出版社 (广州五山华南理工大学 17 号楼, 邮编 510640)

发行部电话: 020-87113487 87111048 (传真)

E-mail: scut202@scut.edu.cn <http://www2.scut.edu.cn/press>

责任编辑: 吴兆强

印刷者: 广东农垦印刷厂

开本: 787×1092 1/16 印张: 19.25 字数: 468 千

版次: 2002 年 8 月第 1 版第 1 次印刷

印数: 1~3000 册

定价: 29.50 元

版权所有 盗版必究

前 言

化妆品和洗涤用品是与日常生活密不可分的日用化学品，化妆品和洗涤用品的广泛应用大大提高了人们的生活质量。在发达国家，化妆品和洗涤用品的使用已成为反映人们精神面貌和物质文明生活水平的重要组成部分。我国是发展中国家，工业化进程日益加快，人们的物质生活和精神生活大幅度提高，对化妆品和洗涤用品的需求不断增加，消费趋势呈直线上升，从而使化妆品和洗涤用品得到了快速发展。

改革开放以来，特别是近十年来，我国化妆品和洗涤用品在品种、原料、工艺、设备以及其他相关技术方面都获得了很大的发展，一大批生产化妆品和洗涤用品的企业像雨后春笋一样涌现出来。随着化妆品和洗涤用品企业的不断增多，企业之间的竞争不断加剧。为了适应竞争的需要，企业必须从提高人员素质和提高产品质量入手。为了满足企业这种人才需求，培养企业所需的专门人才，我们查阅了近年来国内外大量的科技文献资料，在前人工作的基础上，结合编者多年在教学、科研中的实践经验，编写成了这本书。

本书是在广东轻工职业技术学院精细化工专业用的讲义的基础上编写而成的，注重理论与实践相结合。书中的大部分配方由广东轻工职业技术学院功能性化妆品研究所和一些日用化工企业的工程师提供，可操作性强，适用于从事化妆品生产和开发研究的人员作参考书，也适用于大中专院校特别是职业技术学院作为教材使用。

全书共分为十二章。第一章和第二章由广东轻工职业技术学院李忠军编写；第三章和第四章由广东轻工职业技术学院高虹编写；第五章至第十二章由广东轻工职业技术学院功能性化妆品研究所龚盛昭编写。全书由龚盛昭、李忠军负责统稿。在本书的编写过程中，美晨股份有限公司林英光工程师提出了许多宝贵意见，古丽特化妆品有限公司廖裕华工程师提供了一些技术资料。书稿完成后，全书由华南理工大学理学院副院长钟振声副教授审阅。在本书的编写过程中，得到了广东轻工职业技术学院叶小明副院长的关心和支持。在此一并致谢。

由于编者水平和经验有限，书中难免有不当之处，敬请专家、读者批评指正。

编 者

2002.7

目 录

第一章 表面活性剂	(1)
第一节 表面活性物质与表面活性剂	(1)
第二节 表面活性剂的分类与结构	(2)
第三节 表面活性剂的性质	(2)
第四节 阴离子表面活性剂	(14)
第五节 阳离子表面活性剂	(18)
第六节 两性离子表面活性剂	(20)
第七节 非离子表面活性剂	(21)
第八节 天然与特种表面活性剂	(25)
实训一 十二烷基二甲基氧化胺的合成	(26)
思考题	(27)
第二章 洗涤剂	(29)
第一节 洗涤剂常用原料	(29)
第二节 洗衣粉的配方和生产工艺	(34)
第三节 液体洗涤剂的配方和生产工艺	(39)
实训二 合成洗涤剂的配制	(52)
思考题	(53)
第三章 肥皂和香皂	(54)
第一节 肥皂水溶液的性质和制皂用的油脂	(54)
第二节 皂基的制备	(58)
第三节 洗衣皂和香皂的制备	(63)
实训三 透明皂的制备	(71)
思考题	(72)
第四章 香料、香精	(73)
第一节 概述	(73)
第二节 天然香料和合成香料	(74)
第三节 香精	(79)
第四节 评香	(91)
实训四 焦甜型食用香精的配制	(93)
思考题	(94)

第五章 化妆品用去离子水、防腐剂和抗氧化剂	(95)
第一节 去离子水的制备技术	(95)
第二节 化妆品的微生物污染和常用防腐杀菌剂	(102)
第三节 化妆品抗氧化	(107)
思考题	(109)
第六章 乳化类护肤用化妆品	(110)
第一节 皮肤与化妆品	(110)
第二节 乳化理论	(112)
第三节 乳化类化妆品常用原料	(116)
第四节 乳化类化妆品配方和制备方法	(120)
第五节 乳化类化妆品生产工艺和质量控制	(134)
实训五 乳化类化妆品的制备	(141)
思考题	(143)
第七章 液洗类化妆品	(144)
第一节 液洗类化妆品的要求和作用	(144)
第二节 洗发香波	(145)
第三节 护发素	(153)
第四节 洁肤用化妆品	(157)
第五节 液洗类化妆品的制备工艺和质量控制	(164)
实训六 液洗类化妆品的制备	(169)
思考题	(171)
第八章 水剂类化妆品	(172)
第一节 香水类化妆品	(172)
第二节 化妆水类化妆品	(178)
第三节 水剂类化妆品的生产工艺	(183)
实训七 水剂类化妆品的制备	(187)
思考题	(188)
第九章 气溶胶类化妆品	(189)
第一节 定型喷发胶	(189)
第二节 定型摩丝	(193)
第三节 发用凝胶	(195)
第四节 气雾型化妆品的生产工艺和质量控制	(197)
实训八 气溶胶类化妆品的制备	(200)
思考题	(201)

第十章 美容类化妆品	(202)
第一节 脸部用品	(202)
第二节 唇部用品	(215)
第三节 眼部用品	(218)
第四节 指甲用化妆品	(223)
第五节 美容类化妆品生产工艺	(226)
实训九 美容类化妆品的制备	(232)
思考题	(234)
第十一章 特殊用途化妆品	(235)
第一节 育发类化妆品	(235)
第二节 染发化妆品	(237)
第三节 烫发化妆品	(245)
第四节 脱毛化妆品	(251)
第五节 防晒用化妆品	(253)
第六节 祛斑类化妆品	(257)
第七节 防粉刺化妆品	(260)
第八节 抑汗祛臭化妆品	(262)
第九节 美体类化妆品	(269)
第十节 足部护理用品	(272)
实训十 特殊用途化妆品的制备	(275)
思考题	(276)
第十二章 口腔卫生用品	(277)
第一节 牙齿与口腔卫生用品	(277)
第二节 牙膏的组成、配方和生产工艺技术	(278)
第三节 其他口腔卫生用品	(291)
实训十一 牙膏的制备	(293)
思考题	(294)
参考文献	(295)

第一章 表面活性剂

表面活性剂工业是 20 世纪 30 年代发展起来的一门新型化学工业，素有“工业味精”的美称。发达国家表面活性剂的产量逐年迅速增长，已成为国民经济的基础工业之一。美国是生产表面活性剂产量最大的国家。其品种有 1000 种以上，日本表面活性剂的产量居世界第二位。我国表面活性剂工业的真正发展是从 20 世纪 50 年代末 60 年代初合成洗涤剂开始的。发展速度与品种较发达国家相差甚大。1990 年我国表面活性剂约有 290 种，产量约 31.8 万 t，目前的主要产品为阴离子型和非离子型。表面活性剂工业正处于发展阶段。

随着世界经济的发展以及科学技术领域的开拓，表面活性剂的发展更为迅猛。其应用领域从日用化学工业发展到石油、纺织、食品、农业、环境以及新型材料等方面，全世界年产量以 4%~5% 的速度增长，1995 年的产量已达 900 万 t，品种达 10000 种以上，市场营销额为 100 亿美元，从而大大地推动和促进了表面活性剂学科的发展。

第一节 表面活性物质与表面活性剂

一、表面与界面

在一定的条件下，物质有气、液、固三种聚集状态，我们把聚集体与气体之间的接触面称为表面，如：气-液、气-固等接触面称为表面。聚集体与聚集体之间的接触面称为界面，如：气-液、气-固、液-液、液-固、固-固等相互间的接触面称为界面。表面是界面的一种。物质的性质完全相同的聚集体称为相，如液态的水称为水的液相，气态的水称为水的气相。

二、表面活性物质与表面活性剂

表面活性物质是指能使其溶液表面张力降低的物质。凡是加入少量表面活性物质就能显著降低溶液表面张力，改变体系界面状态的物质称表面活性剂 (Surfactant)。表面活性剂具有改变表面润湿作用、乳化作用、破乳作用、泡沫作用、分散作用和洗涤作用等，如 $C_{17}H_{35}COONa$ (肥皂的主要成分之一)、 $C_{12}H_{25}(C_6H_4)SO_3Na$ (洗衣粉的主要成分之一) 等。

根据大量实验结果，我们可以把各种物质水溶液的表面张力与浓度关系归结为 3 种类型，如图

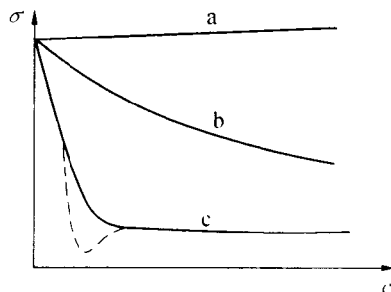


图 1-1 各类物质水溶液的表面张力

1-1中, a类物质表面张力随溶液的浓度增加而变化不大, 它不是表面活性物质, 如: NaCl、KCl、NaOH等无机盐。b类、c类物质随溶液的浓度增加而表面张力下降称为表面活性物质, 但c类物质的表面张力随浓度的增大开始急剧下降, 降到一个最低点后基本保持不变称为表面活性剂。b类物质如: 低碳醇、羧酸等; c类物质如: $C_{17}H_{35}COONa$ 、 $C_{12}H_{25}(C_6H_4)SO_3Na$ 等。这一章我们主要学习c类物质的性质与应用。

第二节 表面活性剂的分类与结构

一、表面活性剂的结构特征

表面活性剂是一类具有“双亲结构”的有机化合物, 称为双亲化合物 (amphiphilic products)。它由两部分组成, 一部分是极性的, 易溶于水, 具有亲水性质叫做亲水 (疏油) 基团 (hydrophilic group); 另一部分是非极性的, 不溶于水而易溶于油, 具有亲油性质的亲油 (疏水) 基团叫做亲油基或者叫做疏水基 (hydrophobic group)。这两种基团处在分子的两端形成不对称的分子结构, 它既具有亲油性又具有亲水性, 形成一种所谓“双亲结构”的分子。如图1-2所示。



图1-2 表面活性剂“双亲结构”

它的亲油基部分一般是由长链烃基构成, 结构上的差别较小, 它们是: ①直链烷基 ($C_8 \sim C_{20}$); ②支链烷基 ($C_8 \sim C_{20}$); ③烷基苯基 (其中烷基上 $C_8 \sim C_{16}$); ④烷基萘基 (其中有两个烷基, 烷基上 $C_3 \sim C_8$); ⑤松香衍生物; ⑥聚氧乙烯基; ⑦长链全氟 (或氟代) 烷基; ⑧低分子量全氟聚氧丙烯基; ⑨硅氧烷等。

亲水基部分的基团种类繁多, 差别较大。表面活性剂性质的差异除与亲油基部分烷基大小、形状有关外, 主要与不同种类的亲水基有关。

二、表面活性剂的分类

表面活性剂按照溶解性分类, 有水溶性和油溶性两大类。水溶性表面活性剂按照其是否离解又可分为离子型和非离子型两大类, 前者可在水中离解成离子, 后者在水中不能离解。离子型表面活性剂根据其活性部分的离子类型又分为: 阴离子、阳离子和两性离子3大类型表面活性剂, 详细情况参见图1-3。

第三节 表面活性剂的性质

一、表面活性剂的物理化学性质

(一) 表面张力

表面张力 (σ) 又称界面张力, 是使液体表面尽量缩小的力, 也是液体分子间的一种

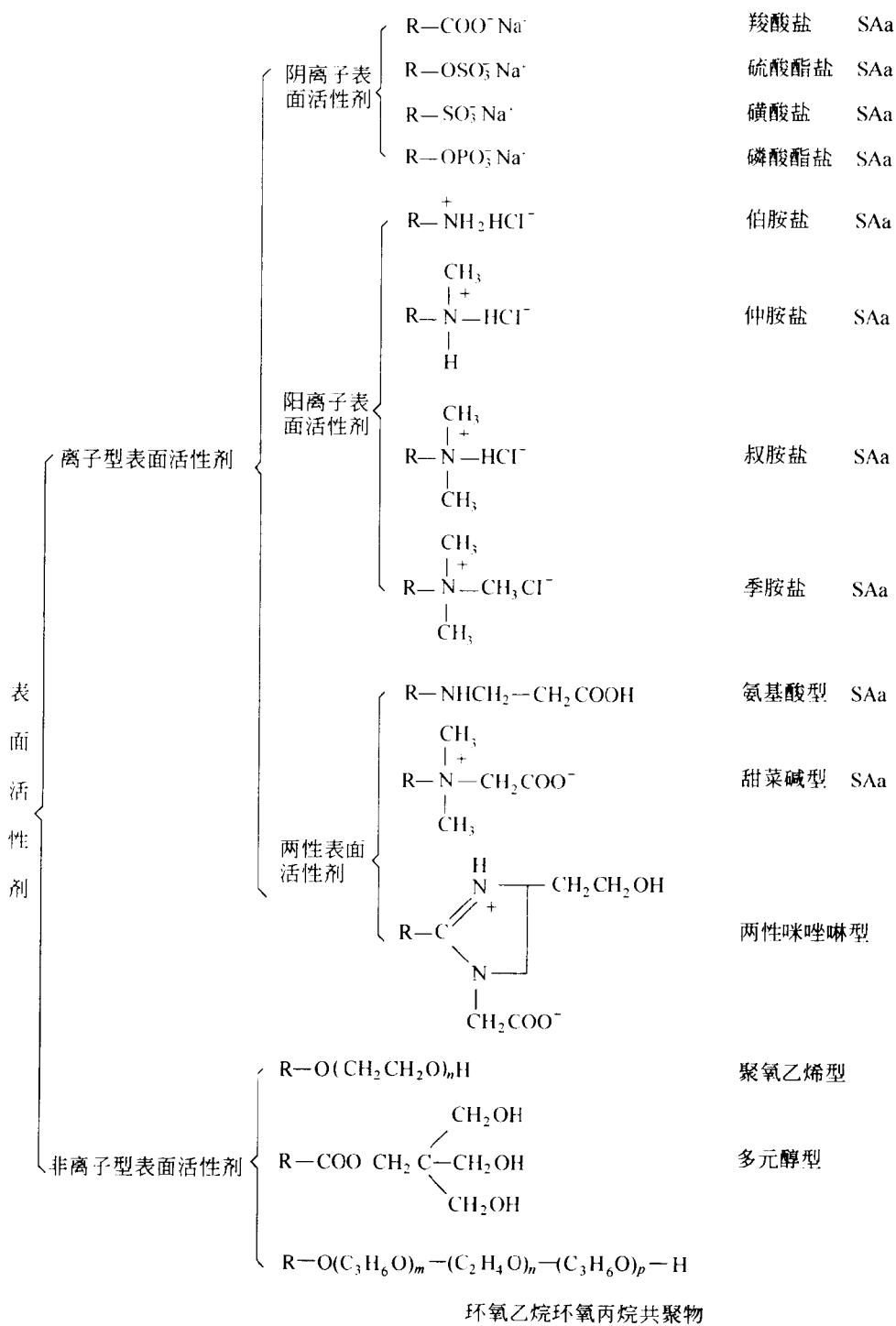


图 1-3 表面活性剂分类

凝聚力。要使液相表面伸展，就必须抵抗这种使表面缩小的力。所以，表面张力愈小，液相的表面就愈易伸展。表面张力以液体的表面伸展一个单位面积所需单位长度的力来表示，其单位为 mN/m 。表面活性剂可显著降低表面张力，并与表面活性剂浓度有关。纯水的表面张力在 28°C 时为 71.5 mN/m ，加入脂肪醇硫酸钠后，溶液表面张力可降低到 30 mN/m 左右。

液体的表面张力来源于物质的分子或原子间的范德华引力。它是一种吸引力，作用范围约有零点几个纳米。表面张力是由于表面层分子和液体内部分子所处的环境不一样而形成的。图 1-4 为气-液体系统中表面层分子与液体内部分子所受力的状态示意图，在液体内部的分子 A 周围，分子对它的作用力是对称的，彼此相互抵消，合力为零。分子 A 在液体内部可以自由移动，不消耗功。而处在表面的分子 B 则不同，液体内部分子对它的吸引力大，气体分子对它的吸引力小，总的合力是受到指向液体内部并垂直于表面的引力。它们受到气相气体分子的作用力远小于液相内部分子对表面层分子的引力，两者比值约为 $1/1000$ 。这种力趋于把表面分子拉入液体内部，因而表面层分子比液体内部分子相对地不稳定，它有向液体内部迁移的趋势，所以液体表面总有自动缩小的趋势。

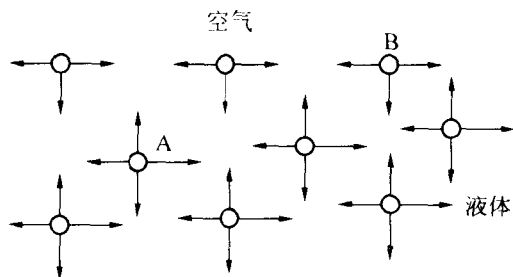


图 1-4 液体分子在内部和表面受力状态示意图

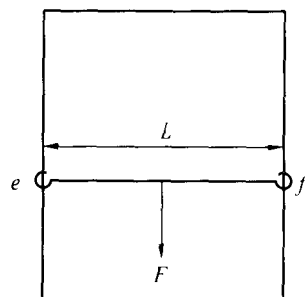


图 1-5 液体表面张力实验

可以通过如下实验证明表面张力的存在：设有一个钢丝制成的框，如图 1-5，框的一边是可以自由移动的“ef”钢丝。将此框从肥皂水中拉出，即可在框中形成一层肥皂水膜。肥皂膜因表面张力的作用而缩小。如果在可移动的钢丝“ef”上施加外力 F ，才能使肥皂膜稳定存在。以 σ 表示表面张力，可移动的钢丝长度为 L 。由于肥皂膜有前后两个表面，因此边缘总长为 $2L$ 。肥皂膜达到平衡时所施外力 $F = 2\sigma L$ 。 $2L$ 和 F 都是沿着液体表面的切线方向，垂直作用于界面边缘，但方向相反。

因此，表面张力的物理意义是：垂直作用于液体表面上任一单位长度，与液面相切的收缩表面的力。

液体的表面张力是液体的基本性质。各种液体在一定的温度、压力下有一定的表面张力值。实验结果表明，液体的表面张力随温度的升高而下降。从分子的相互作用来看，当温度升高时，分子的动能增加，一部分分子间的吸引力就会被克服，其结果是气相中的分子密度增加，液相中分子间距离增大。气体压力对表面张力也有影响，但原因比较复杂。

(二) 表面活性剂在界面上的吸附

物质从一相内部迁至界面，并富集于界面的过程叫吸附。如：把棕黄色的煤油和白土

混合搅拌一定时间后加以澄清，上层的煤油变得清澈透明，下层沉淀的白土则变成黄褐色，过滤后得到精制的无色煤油，这是有色物质在固-液界面上的吸附。有毒气体通过防毒面具时，被防毒面具中的活性炭吸附，除去了空气中的有毒气体，这是发生在气-固界面上的吸附。吸附可以发生在固-液界面、固-气界面、液-液界面和气-液界面。

1. 吸附量

单位面积的表面层所含溶质的物质的量与在溶液液体相中同量溶剂所含溶质物质的量的差值，称为溶质的吸附量或表面过剩，其单位为 $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

物质在固体表面或固-液界面的吸附量是容易测定的。固-液界面的吸附量可以通过吸附前后溶液的浓度差来测定。固体表面的吸附量可以通过吸附前后固体的重量差或气相的压力差来测定。而液体表面或液-液界面（油-水界面）的吸附量是不易直接测定的。

2. 表面活性剂的吸附对液体表面的影响

根据吉布斯（Gibbs）吸附公式，在恒温恒压、溶液很稀的情况下，表面张力随表面活性剂在表面吸附层浓度之间的变化规律可表示为

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T$$

式中 Γ ——为溶质在表面层的吸附量；

σ ——溶液的 surface 张力；

T ——绝对温度；

c ——溶液的浓度；

R ——通用气体常数。

若 $\partial \sigma / \partial c < 0$ ，即表面张力随着溶质浓度的增加而降低，这时的吸附量为正值，叫做正吸附。表面活性剂溶解在水中就会发生正吸附。溶质在表面层的浓度将大于溶液体相的浓度。正吸附产生的原因是由于溶质与溶剂分子间的吸引力小于溶剂分子间的吸引力，因而溶质分子有强烈地向表面迁移的趋势，形成在表面层的富集。由于表面层组成比例发生了变化，增加了吸引力较弱的分子的比例，因而引起了表面张力的降低。

若 $\partial \sigma / \partial c > 0$ ，即表面张力随着溶质浓度的增加而上升，此时吸附量为负值，叫做负吸附。溶质在表面层的浓度小于溶液体相浓度。非表面活性物质的水溶液即属于这种情况。负吸附发生的原因是由于溶质与溶剂分子间的吸引力大于溶剂分子间的吸引力，溶质分子受到周围溶剂分子的强烈吸引，不容易迁移至表面层，致使它在表面层的浓度变小。由于表面层中增加了吸引力较强的分子，引起表面张力的相应增加。

3. 表面活性剂的吸附对固体表面的影响

固体从水溶液中吸附表面活性剂后，固体的表面性能会有不同程度的改变。

(1) 改变固体质点在液体中的分散性质。如分散炭黑时，炭黑是一种非极性物质，表面活性剂在上面吸附时，一般以亲油基靠近固体表面，极性基朝向水中，随着吸附的进行，原来的非极性表面逐渐变成亲水极性表面，炭黑质点就容易分散于水中。非离子表面活性剂在固体表面的吸附时，当表面活性剂浓度达到临界胶团浓度以后，吸附量达到最大值，固体粉末的分散性增大，分散的稳定性增大。

(2) 表面活性剂的吸附可以增加溶胶分散体的稳定性，起保护胶体的作用。例如，在 AgI 溶胶体系中，加入少量的 Na_2SO_4 会使体系的分散度突然减少，溶胶发生聚沉而产生

絮凝现象。当 AgI 溶胶体系中加入非离子表面活性剂 $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$ 后，即使加入较大量的 Na_2SO_4 ，AgI 溶胶也不发生絮凝现象。非离子表面活性剂吸附层实际上起了保护层的作用。

(3) 吸附可以改变固体表面的润湿性质。固体表面的润湿性质可因吸附了表面活性剂而大为改变。表面活性剂以离子交换或离子对的方式吸附于固体表面时，它的亲水基朝向固体表面而亲油基朝外，使固体表面的憎水性增强。如玻璃或水晶的表面与阳离子表面活性剂的水溶液接触后，表面活性阳离子吸附于表面，使固体表面由亲水性变为憎水性。如果固体表面是非极性物质，表面活性剂在其上吸附时，它的非极性基团朝向固体表面，而极性基团朝外，因而使原来非极性的憎水表面变为亲水表面。

综上所述，表面活性剂在液体表面和固液界面的吸附，可以改变界面状态和界面性质，所以表面活性剂在表面和界面的吸附性质是它的最基本的性质之一。表面活性剂的许多其他性质和作用都是与此相关的，如润湿作用、分散作用、洗涤作用、乳化作用和泡沫作用等等。

(三) 胶团化作用

1. 临界胶团浓度 cmc

表面活性剂的表面张力、去污能力、增溶能力、浊度和渗透压等物理化学性质随溶液浓度变化而发生突变的浓度称临界胶团浓度 (critical micella concentration)，简称为 cmc。表面活性剂在溶液中超过一定浓度时会从单个离子或分子缔合成胶态聚集物即形成胶团，这一过程称胶团化作用。胶团的形成导致溶液性质发生突变。

图 1-6 是表面活性剂十二烷基硫酸钠水溶液的一些物理化学性质随浓度的变化曲线。由图可知表面活性剂溶液物理化学性质随浓度的变化皆有一个转折点，而此转折点发生在一个浓度不大的范围内。这个范围就是 cmc。

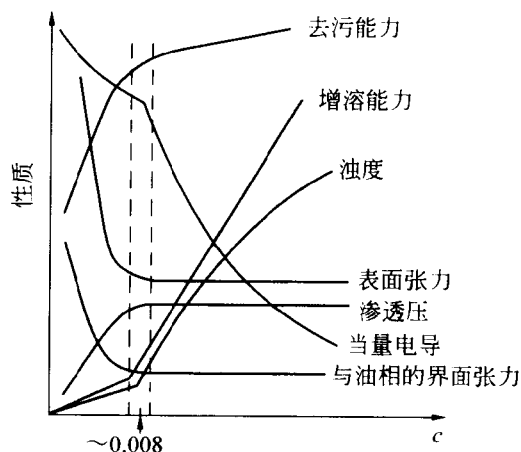


图 1-6 十二烷基硫酸钠水溶液的各种性质与浓度的关系

在溶液中能形成胶团是表面活性剂的一个重要特性，这是无机盐、有机物及高分子溶液所没有的。原因是表面活性剂具有“双亲结构”，在水溶液中，表面活性剂分子的极性亲水基与极性水分子强烈吸引，而非极性的烃链却与极性水分子的吸引力很弱。溶液中与烃链相邻的水比普通水具有更多的氢键，从而有利于水的有序结构形成，使体系能量升高而不稳定，故水分子趋向把表面活性剂疏水的烃链排出水环境，这就是疏水效应。当浓度达到 cmc 后，疏水的烃链互相聚集形成内核，亲水的极性基向外，这样，既满足疏水基脱离水环境的要求，又满足亲水基与水强烈作用要求，处于热力学稳定状态，于是胶团就形成。

2. 表面活性剂在水中的溶解度——krafft 点与 C.P 值

离子型表面活性剂在水中的溶解度随温度的升高而慢慢增加，但达到某一温度后，溶解度迅速增大，这一点的温度称为临界溶解温度，也叫做 krafft 点。临界溶解温度是各种

离子型表面活性剂的一种特性常数。一般说来，krafft 点的温度越高，cmc 值越小。这是因为温度升高，不利于胶团的形成。因此，离子型表面活性剂的临界胶团浓度会随温度的增加而略有上升。

非离子型的表面活性剂溶液，当加热到达某一温度时，溶液会突然变浑浊，就是说，温度升高会使非离子型的表面活性剂溶解度下降。当溶液出现浑浊时的温度，称为非离子型表面活性剂的“浊点”，即 C.P 值。产生该现象的原因是非离子型表面活性剂的极性基团是羟基，其极性很弱，为使非离子表面活性剂在水中有一定的溶解度，需有多个羟基和醚键才行。因此，在亲油基上加成的环氧乙烷分子数越多，醚键就越多，亲水性就越大，也就越容易溶于水。在水溶液中的聚氧乙烯基团呈曲折型，亲水的氧原子位于链的外侧，有利于氧原子和水分子通过氢键结合。但是这种结合并不牢固，当温度升高或溶入盐类时，水分子就有脱离表面活性剂分子的倾向。因此，随着温度升高，非离子型表面活性剂的亲水性下降，溶解度变小，甚至变为不溶于水的混浊液。在浊点以上不溶于水，在浊点以下溶于水。在亲油基相同时，聚氧乙烯基团越多，浊点就越高。可以看出，非离子型表面活性剂的溶解度与离子型表面活性剂不同，是随温度上升而下降的，所以临界胶团浓度是随温度的上升而降低的。

二 表面活性剂的应用性质

(一) 增溶作用

1. 增溶

表面活性剂水溶液能使不溶或微溶于水的有机化合物的溶解度显著增加，此即表面活性剂的增溶作用。增溶作用与溶液中胶团的形成有密切关系，在临界胶团浓度达到以前，并没有增溶作用，只有当表面活性剂水溶液的浓度达到 cmc 以后，增溶作用才明显表现出来。微溶物溶解度的增加是由于胶团的存在，表面活性剂浓度越大，胶团数量就越多，微溶物也就溶解得越多。例如，乙苯基本不溶于水，但在 100mL $0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 十六酸钾中可溶解达 3g 之多。

表面活性剂的增溶溶解现象要与有机物溶于混合溶剂中的情形相区别。以苯为例，大量乙醇的加入会使苯在水中的溶解度大大增加，其原因在于，大量乙醇的加入改变了溶剂的性质。而在增溶作用中，表面活性剂的用量相当少，溶剂的性质无明显变化。这表明增溶时溶质并未分解成单个的分子或离子，而很可能是成束地溶解在表面活性剂溶液中。

增溶现象与乳化作用要区分开。乳化作用是不溶液体分散于水或油中，形成热力学上不稳定的多相分散体系，因有巨大的表面自由焓，体系不稳定，最终是要分层的。实验表明，发生增溶作用时，被增溶物的蒸气压会下降，这表明增溶作用使被增溶物的化学位垒降低，故使整体体系更稳定。

2. 增溶的方式

由于表面活性剂与增溶物的不同，增溶的方式也不同。实验表明，被增溶物与胶团的相互作用方式即增溶作用的方式有如下几种：

第一种，若增溶物是非极性分子，则可溶于表面活性剂胶团内部，如图 1-7a 所示。因为胶团的内核具有液态烃的性质，此种增溶作用就如同非极性分子溶于非极性烃类化合物的液体中一样。

第二种为图 1-7b 所示，增溶于胶团的定向表面活性剂分子之间，形成栅栏结构。长链醇、胺、脂肪酸等极性的难溶有机物穿插于胶团的表面活性剂分子之间而形成混合胶团，增溶于胶团的栅栏之间，非极性碳氢链增溶于胶团内部，而极性基混合于表面活性剂极性基之间，通过氢键或偶极子相互作用。

第三种增溶方式是增溶于胶团表面，即胶团与溶剂交界处，如图 1-7c 所示。如对既不溶于水又不溶于烃的增溶物，可以“吸附”于胶团的“表面”的方式而增溶（如邻苯二甲酸二甲酯）。

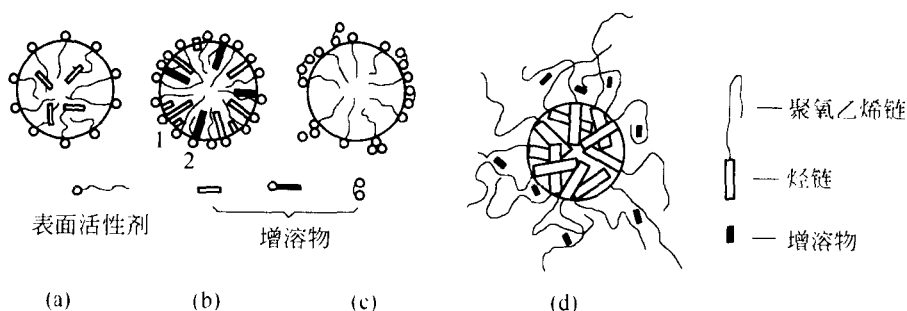


图 1-7 胶团增溶的几种模型

(a) 夹心型；(b) 栅栏型（其中，1—浅伸入，2—深伸入）；
(c) 吸附型；(d) 在亲水基聚氧乙烯链之间增溶

第四种增溶方式是聚氧乙烯型的非离子型表面活性剂，如图 1-7d 所示。这类表面活性剂所形成的胶团由两部分组成，其中碳氢链相互吸引形成胶团的内核，而水化的聚氧乙烯链成为胶团的“外壳”，而且，聚氧乙烯链在“外壳”中的浓度要比其在整体中的浓度高得多。对于与聚氧乙烯链有强烈亲和力的有机物，可被结合进此“外壳”区而增溶。因为聚氧乙烯的体积比较大，所以它的增溶量比离子型表面活性剂大得多。对于易极化的碳氢化合物，如短链芳烃类（苯、乙苯），开始增溶时可能吸附于胶团与水的界面处，按 (c) 方式增溶；增溶量增多后可能插入表面活性剂分子“栅栏”中，按 (b) 方式增溶，甚至可能进入胶团内核，按 (a) 方式增溶。所以某一种物质的增溶方式，可能是一种或多种。

(二) 表面活性剂的润湿

润湿是指固体表面的气体或液体被另一种液体代替的过程。通常润湿是指用水或水溶液将液体或固体表面上的空气取代，能增强这一取代能力的物质称为润湿剂。润湿作用是一种表面和界面过程，因而与表面活性剂密切相关。

表示润湿的程度常以固-液界面之间的接触角大小来衡量，接触角又叫润湿角。如图 1-8 将液体滴在固体表面，液体或铺展或形成一液滴停留于固体表面。在固、液、气三相交界处自三相交点处作气液界面的切线。此切线与固液交界线之间的夹角称为接触角，液体对固体表面能否润湿

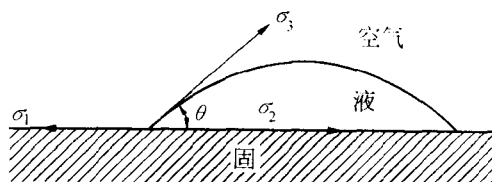


图 1-8 接触角

取决于几个表面张力的大小。图 1-8 中三种表面张力相互作用，固-气间表面张力力图使液滴沿左方向伸展，而液-气表面张力和液-固表面张力则力图使液滴收缩。当三种作用力间达到平衡时有下述关系：

$$\sigma_1 - \sigma_2 = \sigma_3 \cos \theta$$

此式是 T. Young 于 1805 年提出来的，称为杨氏方程。它是描述润湿过程的基本方程，亦称为润湿方程。此方程适用于平的、均匀的固液面，而同时无其他作用的理想平衡体系。

若 $\theta = 0^\circ$ ，液体在固体表面上铺展成一层薄膜，称为完全润湿；若 $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ，接触角为锐角，液体呈凸透镜状，液体能够润湿；若 $90^\circ < \theta < 180^\circ$ ，接触角为钝角，液体不能润湿；若 $\theta = 180^\circ$ ，液滴为一球形，称为完全不润湿。

接触角的测定方法很多，其中最简单的方法是角度测量法，这是应用最广的一类方法。该方法是将附着在固体上的液滴投影放大到屏幕上，或用低倍显微镜观察，在三相交界处作切线，再用量角器直接量出接触角的度数。

(三) 表面活性剂的乳化

1. 乳化作用

乳化是液-液界面现象。两种互不相溶的液体如油与水，在容器中分成两层，密度小的油在上层，密度大的水在下层。若加入适当的表面活性剂，在强烈搅拌下油被分散在水中，形成乳状液，该过程叫乳化 (emulsification)。

乳状液是指一种或多种液体分散在另一种与它不相溶的液体中的体系。分散的液珠一般大于 $0.1\mu\text{m}$ 。通常把乳状液中以液珠形式存在的那一个相称为内相或分散相，也称为不连续相；另一个相称为外相或分散介质，也称为连续相。组成乳状液的两相，一个是水相，另一个是与水不溶的有机液体，称为油相。通常把乳状液分为两种类型，一种是外相为水，内相为油的乳状液，称为水包油型乳状液，用 O/W 来表示。例如，牛奶是奶油分散在水中属水包油型乳状液。若外相是油，内相为水的乳状液，称为油包水型乳状液，用 W/O 来表示。例如，天然原油中带有小水滴是水分散在原油中的 W/O 型乳状液。仅靠油与水不易得到稳定的乳状液。如果加入一些表面活性剂即乳化剂或固体粉末等，就可以得到稳定的乳状液。凡是能提高乳状液稳定性的物质都称为乳化剂 (emulsifier)。乳化剂可分为两大类。能形成 W/O 型稳定乳状液的称为油包水型乳化剂，另一类能形成 O/W 型稳定乳状液的称为水包油型乳化剂。

上述两类乳状液，在外观上并无多大区别，但可以用以下简单方法加以鉴别。

稀释法：乳状液能为其外相液体所稀释。凡是和乳状液混合的那种液体，其性质与乳状液外相液体相同，就能被稀释。如牛奶能被水稀释，所以它是 O/W 型乳状液。

染色法：将极微量的油溶性染料加到乳状液中，若整个乳状液带有染料颜色的是 W/O 型乳状液；如果用水溶性染料，其结果恰好相反，整个溶液带色的是 O/W 型乳状液。若仅仅是液滴带色的是 W/O 型乳状液。

2. 乳状液的稳定因素

乳状液是高度分散的不稳定体系，因为它有巨大的界面，所以整个体系的能量增大了。为了提高乳状液的稳定性，可以采取以下几种方法：

(1) 加入表面活性剂：降低油水界面张力最有效方法是加入表面活性剂。例如，煤油

与水界面张力为 40mN/m ，加入适当的表面活性剂，界面张力可降低到 1mN/m ，使油分散在水中就容易得多了，因而提高了体系的稳定性，而混合表面活性剂比单一表面活性剂对提高乳状液的稳定性更优越。

(2) 界面电荷影响：乳状液的液珠上所带电荷来自电离、吸附和液珠与介质之间的摩擦。其主要来源是液珠表面上吸附了电离的表面活性剂（乳化剂）离子。例如，用皂类稳定的 O/W 型乳状液中的液珠，是液珠表面上吸附了皂类离子，它伸向水相中的那些羧基是带负电的。凡是两种物质接触，介电常数较高的物质带正电，介电常数低的带负电。在乳状液中，水的介电常数远比常见其他液体为高，故 O/W 型中的水珠是带正电，乳状液的液珠带负电，使液滴相互接近时就产生排斥力，从而防止了液滴聚结。

(3) 固体粉末的稳定作用：以固体粉末为乳化剂时，界面膜强度是主要的。例如，碳酸钙、粘土、炭黑以及某些金属硫化物粉末等。这些固体粉末与表面活性剂一样，处于液体的界面上，所以能起到稳定乳状液的作用。实践发现，固体粉末所稳定的乳状液类型取决于两种液体对固体的润湿情形，易润湿固体构成外相。界面上的固体颗粒必以其大部分伸向易润湿它的液体中，以便体系的总界面能最低。只有易润湿固体的液体成为外相时，界面上的固体粉末才能起到防止液珠聚结的保护作用，使乳状液达到稳定的目的。粘土、二氧化硅粉末等是 O/W 型乳化剂；石墨、炭黑等是 W/O 型乳化剂。

上面讨论了与乳状液稳定性有关的因素，但并不是所有这些因素在同一具体的乳状液实例中都存在，更不可能是各个影响因素同等重要。对于应用表面活性剂作乳化剂而言，界面膜的形成与界面膜的强度是乳状液稳定性最主要的影响因素。而界面张力的降低与界面膜的强度对乳状液稳定性的影响有相辅相成的作用，并且都与乳化剂在界面上的吸附有关。要得到比较稳定的乳状液，首先应考虑乳化剂在界面上的吸附性质，吸附作用愈强，表面活性剂吸附分子在界面的吸附量也愈大，表面张力则降低得愈低，界面膜强度就愈高。

3. 乳状液的破坏和变型

在很多情况下希望得到稳定的乳状液，如制造膏、霜类等化妆品，制作人造奶油、炼乳等食品。但是，有些情况则希望稳定的乳状液被破坏，如原油脱水等。从热力学观点来看，最稳定的乳状液最终也是要破坏的。乳状液的不稳定性表现为分层、变型和破乳。每种形式都是乳状液破坏的一个过程，它们有时是相互关联的。有时分层往往是破乳的前导，有时变型可以和分层同时发生。

(1) 分层：乳状液分层并不是真正的破坏，而是分为两个乳状液，在一层中分散相比原来的多，在另一层则相反。如牛奶的分层是常见的现象，它的上层是奶油，在这层中乳脂约占 35%，在下层中乳脂约为 8%。有些乳状液需要加速分层，如从牛奶中分离奶油，采用高速离心机 (6000r/min)。有时还可以加些试剂来加速分层，后者称为分层剂。由于油相和水相密度不同，在重力或其他外力作用下液珠将上浮或下沉。沉降的速度与内外相的密度差、外相的粘度、液珠大小等因素有关，沉降的结果是，乳状液分成两层，使乳状液的均匀性遭到破坏，分成了两个乳状液。乳状液的液珠也可以聚集成团，即发生絮凝。在这些絮团中，原来的液珠仍然存在。若絮团中的液珠发生凝聚，絮团变成了一个大液珠，则称为聚结。

(2) 变型：变型是指在某种因素作用下，乳状液从 O/W 型变成 W/O 型，或从 W/O 型